

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-077474

[ ST.10/C ]:

[ JP 2001-077474 ]

出 願 人

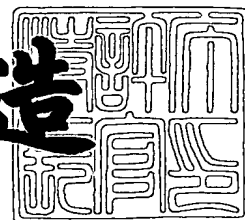
Applicant(s):

旭化成株式会社

2002年 3月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3012032

【書類名】 特許願  
【整理番号】 13P292  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 67/03  
D01F 6/62

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 藤本 克宏

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 東 洋一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紡糸性に優れたポリエステル組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(D)の要件を満足することを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート組成物。

(A) 固有粘度 : 0.8～1.6 dl/g

(B) アリル基濃度 : 0～30 meq/kg 組成物

(C) 環状二量体含有量 : 1～3 wt %

(D) 色調 : L値: 70以上、且つ、b\*値: 10以下

【請求項2】 ビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルが0.05～2 wt %含まれていることを特徴とする請求項1記載のポリトリメチレンテレフタレート組成物。

【請求項3】 カルボニル基含有化合物がカルボニル基の重量として1000 ppm以下であるトリメチレングリコールを用いて得たビス(3-ヒドロキシプロピル)テレフタレートを重ね縮合反応させて固有粘度が0.8～1.6 dl/gのポリトリメチレンテレフタレート組成物を製造する方法であって、重ね縮合反応温度が290℃を越えないようにし、且つ、重ね縮合反応物の固有粘度が0.5 dl/g以上では下記式を満足させながら重ね縮合反応させることを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート組成物の製造方法。

$$S/V \geq 0.07$$

S : 重ね縮合反応物の総表面積 (cm<sup>2</sup>)

V : 重ね縮合反応物の質量 (g)

【請求項4】

リン系の熱安定剤を用いることを特徴とする請求項3記載のポリトリメチレンテレフタレート組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリトリメチレンテレフタレート組成物及びその製造方法に関するも

のであり、更に詳しくは、固相重合せずに工業的に安定して製造でき、且つ、熔融安定性、紡糸性に優れているために、優れた強度、色調の繊維を工業的に安定して得ることのできるポリトリメチレンテレフタレート組成物及びその製造方法に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年ポリトリメチレンテレフタレート（以下「PTT」と略す）は、繊維化した場合、低弾性率から由来する柔らかい風合、優れた弾性回復性、易染性といったナイロン繊維に類似した性質と、ウォッシュアンドウェア性、寸法安定性、耐黄変性といったポリエチレンテレフタレート繊維に類似した性質を併せ持つ画期的な繊維となり、その特徴を活かして、カーペットや衣料等への応用できる素材として注目され始めている。

PTTは、化学構造的に類似するポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略す）やポリブチレンテレフタレート（以下PBT）と略す）と同様に熔融重合によりポリマーを製造したり、熔融紡糸により繊維を製造することができる。

#### 【0003】

しかしながら、PTTは、PETやPBTと比較して、熱分解しやすいので、優れた強度の繊維を得るために必要な、高い重合度のポリマーを得ることが困難である。通常PTTは、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールジエステルと、トリメチレングリコールとを、無触媒あるいは金属カルボン酸塩、チタンアルコキサイド等の触媒存在下でエステル交換反応を加熱しながら行ってビス（3-ヒドロキシプロピル）テレフタレート（以下「BHPT」と略す）を得た後、該BHPTをチタンアルコキサイドやアンチモン酸化物等の触媒を用いて熔融状態にて加熱しながら減圧下で重縮合反応を行ってポリマーを得る。PTTでは重縮合反応の際に同時に熱分解反応が早い速度で進行するため、有る程度までは重合度が高くなるが、その後は熱分解反応が顕著となり、重合度は低くなってしまふ。このため繊維の製造に必要な重合度のPTTを得ることが困難である。

## 【 0 0 0 4 】

高い重合度の P T T を得るための技術としては、特開昭 5 1 - 1 4 0 9 9 2 号公報には、低級アルコールジエステルとグリコールとのモル比を 1 : 1. 2 ~ 1 : 1. 8 とし、チタン化合物の存在下でエステル交換反応及び重縮合反応を行い、固有粘度が 1. 0 ~ 1. 1 8 d l / g の P T T を得る技術が開示されている。しかしながら本発明者らの検討によると、該技術のように、安定剤を用いずに、チタン化合物を重縮合触媒として用いた場合は、溶融紡糸した際に熱分解が激しくなり、大きく重合度が低下したり繊維が黄色く着色したりしてしまう。これは、触媒により副反応が活発に起こって、カルボキシル基やアシル基等の熱分解を誘発する基を有した化合物が重合中に多量発生するからだと考えられる。

## 【 0 0 0 5 】

高い重合度の P T T を得るためには、特殊な触媒を用いる技術として、米国特許第 4 6 1 1 0 4 9 号明細書には、重縮合触媒として有機金属触媒、触媒助剤として有機スルホン酸または脂肪族カルボン酸を用いて固有粘度が 0. 7 5 ~ 1. 0 d l / g の P T T を得る技術が、特開平 5 - 2 6 2 8 6 2 号公報には重縮合触媒として錫触媒を用いて、固有粘度が 0. 8 3 ~ 0. 9 d l / g の P T T を得る技術が開示されている。しかしながら、これらの技術では、触媒助剤として強い酸を用いていたたり、錫触媒を用いているために、得られる P T T を溶融紡糸した場合、熱分解が激しく、大きく重合度が低下したり、繊維が黄色く着色したりしてしまう。また、助剤として用いている強い酸が触媒となってトリメチレングリコールの二量体が多量に発生してしまい融点が大きく低下してしまう。

## 【 0 0 0 6 】

また、特開 2 0 0 0 - 1 5 9 8 7 5 号公報及び特開 2 0 0 0 - 1 5 9 8 7 6 号公報には、重縮合触媒として特殊なチタン触媒を用いて、熱安定性に優れた、固有粘度が 0. 7 9 9 ~ 0. 8 1 d l / g の P T T を得る技術が、Chemical Fiber International、第 4 6 巻、2 6 3 ~ 2 6 4 頁、1 9 9 6 年には、重縮合触媒としてアンチモン化合物を用いて、固有粘度が 0. 9 d l / g の P T T を得る技術が開示されている。しかしながら、これらの技術で得られる P T T は白度が低くなってしまい、該 P T T より得られる繊維は暗く

くすんだ色調となり、鮮明な色に染色することが困難である。

【0007】

また、高い重合度のPTTを得るためには、特殊な熱安定剤を用いて熱分解を抑制する技術として、特開昭51-142097号公報には、特殊な構造のヒンダードフェノール系安定剤を用いて、固有粘度が0.86dl/gのPTTを得る技術が開示されている。しかしながら、該公報に開示されている技術ではPTTは黄色く着色してしまい、溶融紡糸した場合は更に着色が激しくなってしまう。該PTTが黄色く着色するのは、用いているヒンダードフェノール系の安定剤自身が酸化されて着色してしまうためだと考えられる。また、ヒンダードフェノール系の安定剤を用いた場合は、得られた繊維を染色した際、安定剤と染料が反応して、希望した色に染色することができなくなることがある。

【0008】

また、他の安定剤を用いて高い重合度のPTTを得る技術として、国際公開第98/23662号パンフレットには、空気中で加熱した際に発生するアクロレイン量を減らすためにリン系とヒンダードフェノール系安定剤を用いて末端封鎖した固有粘度が1.4dl/g近いPTTを得る技術が、国際公開第99/11709号パンフレットにはリン系単独、あるいはリン系とヒンダードフェノール系の安定剤を併用して色調及び、熱安定性に優れた固有粘度が0.8dl/gのPTTを得る技術が開示されている。これらの技術ではPTTの色調は良好となる。一方、溶融紡糸時の熱分解はかなり改善されるものの十分ではない。この原因としては、該技術ではリン系の安定剤が重縮合触媒の活性を低下させるために重合時間が長くなってしまう。このため重合度は高くなるものの、カルボキシル基やアシル基等の熱分解を誘発する基を有した化合物が重合中に多量発生するからだと考えられる。

【0009】

色調、紡糸時の熱安定性に優れた高い重合度のPTTを得るためには、熱分解反応が進行していない、色調が優れた、比較的低い重合度のPTTを固相重合することも考えられる。(特開平8-311177号公報、特表2000-502392号、韓国公開特許公報第1998-061618号、)しかしながら、固

相重合を行うと固体のポリマー同士が長時間擦れ合うために粉末状のポリマーが多量発生してロスが生じてしまう。また、固相重合工程を追加する必要があるため工程が複雑になるとともに製造コストも高くなってしまう。粉末状ポリマーは紡糸時の糸切れや毛羽の要因となることもあり、取り除くためには更に工程を追加する必要がある。

このように従来技術では、固相重合せずに工業的に安定して製造でき、且つ、優れた強度、色調の繊維を工業的に安定して得ることのできる高重合度の P T T を得ることはできない。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らの検討の結果、従来技術による優れた強度、色調の繊維を得るために必要な高重合度の P T T には以下の問題があることが分かった。

(1) 固相重合をせずに溶融重合のみで高重合度ポリマーを工業的に製造することが困難。固相重合を行うと工程が複雑となったり、粉末状ポリマーが発生してロスとなったりしてコストが高くなる。

(2) 高重合度ポリマーを得るために特殊な触媒や安定剤を用いると、熱分解しやすくなったり着色したりする。

本発明の目的は、優れた強度、色調の繊維を工業的に安定して製造することのできる P T T 組成物の提供にある。

本発明の目的を達成するために解決すべき課題は、上記 (1) 問題に対応して固相重合をせずに溶融重合のみで工業的に製造でき、上記 (2) 問題に対応して熱分解や着色が抑制された高重合度の P T T 組成物とすることである。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意研究した結果、驚くべきことに、不純物の少ない原料を用いて、適切な温度にて、重縮合反応物の表面積を大きくして重合することにより、高重合度、低アリル基濃度、適切な環状二量体含有量、優れた色調を有する P T T 組成物を溶融重合のみで得ることができ、該組成物を用いると紡糸の際に重合度低下や着色、糸切れや毛羽の発生が抑制できるために、優れた強度、白度の繊



維を工業的に安定して製造できることを見出し本発明を完成した。

【0012】

即ち本発明は以下のとおりのものである。

1. PTT組成物

(I) 下記 (A) ~ (D) の要件を満足することを特徴とする PTT組成物。

(A) 固有粘度 : 0.8 ~ 1.6 dl / g

(B) アリル基濃度 : 30 meq / kg 組成物以下

(C) 環状二量体 : 1 ~ 3 wt %

(D) 色調 : L 値 : 70 以上、且つ、b \* 値 : 10 以下

(II) (I) においてビス (3-ヒドロキシプロピル) エーテルが 0.05 ~ 2 wt % 含まれていることを特徴とする PTT組成物。

【0013】

2. PTT組成物の製造方法

(I) カルボニル基含有化合物がカルボニル基の重量として 1000 ppm 以下であるトリメチレングリコールを用いて得たビス (3-ヒドロキシプロピル) テレフタレートを重ね縮合反応させて固有粘度が 0.8 ~ 1.6 dl / g の PTT組成物を製造する方法であって、重ね縮合反応温度が 290℃ を越えないようにし、且つ、重ね縮合反応物の固有粘度が 0.5 dl / g 以上では下記式を満足させながら重ね縮合反応させることを特徴とする PTT組成物の製造方法。

$$S/V \geq 0.07$$

S : 重ね縮合反応物の総表面積 (cm<sup>2</sup>)

V : 重ね縮合反応物の質量 (g)

(II) (I) において、リン系の熱安定剤を用いることを特徴とする PTTの製造方法。

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する、

(1) PTT組成物

(I) 本発明の PTT組成物としては、下記 (A) ~ (D) の要件を満足する必要がある。

- (A) 固有粘度 : 0.8 ~ 1.6 dl / g  
 (B) アリル基濃度 : 30 meq / kg 組成物以下  
 (C) 環状二量体 : 1 ~ 3 wt %  
 (D) 色調 : L 値 : 70 以上、且つ、b \* 値 : 10 以下

## 【0015】

本発明の第一の課題の、優れた強度、色調の繊維を得るためには、適切な範囲の重合度、優れた色調の PTT 組成物とする必要がある。重合度の指標としては、固有粘度が適している。色調の指標としては、白度を表す L 値と黄色度を表す b \* 値が適している。また紡糸の際に熱分解による重合度低下や着色を抑制するためには、熱分解に関与すると考えられるアリル基濃度を低くする必要がある。本発明の第二の課題である、紡糸時の糸切れや毛羽の発生を少なくするには、ポリマー分子間の滑り性を高め、延伸等の変形を容易とする必要ある。このためには可塑剤の役割を果たすと考えられる環状二量体を適切な範囲を含有した PTT 組成物とする必要がある。環状二量体は構造が PTT に似ているので PTT と相溶性が良い。このため欠点とならず、また、熱的にも安定な物質なので可塑剤として好ましい。

従って、固有粘度、L 値、b \* 値、アリル基濃度及び環状二量体量が前記の範囲を満足することで、はじめて優れた強度、色調の繊維を工業的に安定して製造することのできる PTT 組成物となる。

## 【0016】

本発明の PTT 組成物は、90 モル % 以上がトリメチレンテレフタレート繰返し単位から構成されるポリトリメチレンテレフタレート (PTT) の組成物である。ここで PTT とは、テレフタル酸を酸成分としトリメチレングリコール (1, 3-プロパンジオールともいう、以下「TMG」と略す) をジオール成分としたポリエステルである。該 PTT には、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、10 モル % 未満の他の共重合成分を含有させてもよい。そのような共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸トリブチルメチルホスホニウム塩

、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、アジピン酸、ドデカン二酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等のエステル形成性モノマーが挙げられる。

## 【0017】

## (i) 固有粘度 (A)

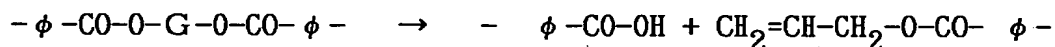
本発明のPTT組成物の固有粘度は、0.8~1.6dl/gの範囲である必要がある。固有粘度が0.8dl/g未満では、本発明が目的とする十分な強度の繊維を得ることができなくなる。逆に固有粘度が1.6dl/gを越えると、溶融粘度が高くなりすぎるために、ギアポンプでの計量がスムーズに行われなくなったり、メルトフラクチャーが発生したりするために、安定して品質の良い繊維を得ることができなくなる。固有粘度は0.85~1.4dl/gの範囲が好ましく、0.9~1.2dl/gの範囲が更に好ましい。

## 【0018】

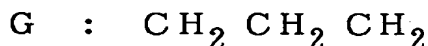
## (ii) アリル基濃度 (B)

本発明のPTT組成物は、アリル基濃度が30meq/kg組成物以下である必要がある。

PTTの熱分解は、主として、まず、下記の反応で進行すると考えられる。



ここで、 $\phi$  : ベンゼン環



次いで、上記の反応生成物であるカルボキシル基(-CO-OH)やアリル基(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)が熱により解離してラジカルを発生させ、更に熱分解を誘発する。

分解反応生成物のうち、カルボキシル基は、末端の水酸基(-OH)と反応してエステル結合を作り、重合度の増加にも寄与するのに対して、アリル基はその構造からも分かるように不安定であり、熱分解を誘発しやすい。

## 【0019】

これらの反応は重縮合中も進行している。従って溶融紡糸時の熱分解を抑制するためには、重縮合中の上記反応を抑制して、アリル基の含有量の少ないPTT

組成物とする必要がある。

ここで、PTT組成物中のアリル基濃度は、NMR等を用いて直接測定する必要がある。上記反応では、アリル基とカルボキシル基は等量発生するが、カルボキシル基は末端の水酸基との重合反応で消費されたり、加水分解により生成したりするので、アリル基濃度の指標とはならない。

#### 【0020】

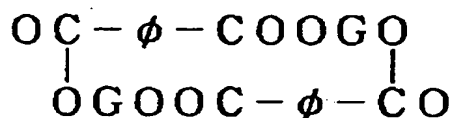
アリル基濃度が30 meq/kg組成物を越えると、紡糸の際に熱分解が顕著となり、重合度が大きく低下して、得られる繊維の強度が低下したり、着色したりする。また、有害なアクロレインやアリルアルコール等の副生成物が紡糸中に発生したり、得られるPTT組成物中に該副生成物が残存し、乾燥や紡糸の際に放出されたりする。アリル基濃度は25 meq/kg組成物以下が好ましく、20 meq/kg組成物以下が更に好ましい。アリル基濃度は低ければ低いほど良く、もちろん0 meq/kg組成物とすることが最も好ましい。

#### 【0021】

##### (iii) 環状二量体 (C)

本発明のPTT組成物は、組成物重量に対して環状二量体を1～3 wt %含んでいる必要がある。ここで環状二量体とは、下記構造式で表される2つのトリメチレンテレフタレート単位が環状に結合した二量体である。

#### 【式1】



式中、  $\phi$  : ベンゼン環

G :  $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$

#### 【0022】

PTT組成物は、上記範囲の環状二量体を含有することにより、紡糸時の毛羽や糸切れが大幅に減少する。この理由としては、環状二量体がPTTの可塑剤あるいは内部潤滑剤として作用して、紡口直下や延伸時のポリマー分子の変形を容易にしているためではないかと考えられる。本発明に用いているような高重合度

の P T T では、分子間の相互作用が強いので分子が変形しにくく、特に、この可塑剤あるいは内部潤滑剤として作用する環状二量体が重要な役割を果たす。

環状二量体は、重合中に添加しても良いが、重縮合反応の温度を適切にすることにより、上記範囲に調整することができる。しかしながら、組成物を溶融させずに高温で加熱することにより抜け出てしまうため、乾燥温度には注意する必要がある、固相重合は行わない方が好ましい。

環状二量体含有量は 1 w t % 未満では、可塑作用や潤滑作用が不足するために、紡糸の際に糸切れや毛羽が多発しやすい。一方、3 w t % を越えると、昇華性が高いために、乾燥機の内部や、紡糸機の紡口の周り、油剤ノズルや糸道ガイド等に付着し、紡糸時の糸切れや毛羽発生要因となってしまう。環状二量体は、1 . 2 ~ 2 . 5 w t % が好ましく、1 . 5 ~ 2 w t % が更に好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

##### ( i v ) 色調 ( D )

本発明の P T T 組成物は、L 値が 7 0 以上、b \* 値が 1 0 以下であることが必要である。

L 値が 7 0 未満では、得られる繊維が黒ずみやすく、該繊維を染色した際に希望の色に発色させることが困難となる。一方、b \* 値が 1 0 を越えると、得られる繊維が黄色く着色してしまう。L 値の上限は特に存在しないが、通常 1 0 0 以下となる。

L 値は 7 5 以上がより好ましく、8 0 以上が更に好ましい。また、b \* 値は - 5 ~ 8 がより好ましく、- 3 ~ 5 が更に好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

##### ( v ) ビス ( 3 - ヒドロキシプロピル ) エーテル

本発明の P T T 組成物には、ビス ( 3 - ヒドロキシプロピル ) エーテル ( 構造式 :  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、以下「B P E」と略す ) が組成物中に、組成物重量に対して 0 . 0 5 ~ 2 w t % 含まれていることが好ましい。ここで B P E が含まれているとは、共重合のようにポリマーと反応して含まれていることや、反応せずに含まれていることを示す。B P E は、重合過程で TMG が 2 量化して生成するが、分子の両末端にヒドロキシル基を有している

ので、そのまま P T T の中に共重合されやすい。

【0025】

B P E は、耐熱性や耐光性が高くないエーテル結合を有しているために、P T T 組成物の溶融安定性や耐光性を低下させる。特に 2 w t % を越えると組成物が着色したり、重合度が大きく低下したりしやすい。しかし、一方で B P E は P T T 組成物の内部潤滑剤のような効果もすると考えられ、紡糸時の糸切れや毛羽も抑制する。また、得られる繊維の分散染料に対する染色性を向上させることもできる。このため、B P E が 0.05 w t % 未満では紡糸時の糸切れや毛羽が発生しやすかったり、染色性が低下したりしやすい。B P E は 0.10 ~ 1.5 w t % 含まれていることが好ましく、0.15 ~ 1.2 w t % 含まれていることが更に好ましい。

【0026】

(v i) 添加剤

本発明の P T T 組成物には、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、艶消し剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、整色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、増白剤などを共重合または混合しても良い。

特に、本発明の P T T 組成物には熱安定剤を添加することが白度の向上、溶融安定性の向上、アクロレイン、アリルアルコールといった分子量が 300 以下の有機物の生成を制御できる観点で好ましい。この場合の安定剤としては、5 価及び／又は 3 価のリン化合物が好ましい。

【0027】

添加するリン化合物の量としては、P T T 組成物中に含まれるリン元素の重量割合として 2 ~ 250 p p m であることが好ましい。2 p p m 未満では白度の向上、溶融安定性の向上、アクロレイン、アリルアルコールといった分子量が 300 以下の有機物の生成抑制の効果が十分ではなくなることがある。一方、250 p p m を越えると重縮合触媒が失活するために重縮合速度が遅くなったり、重合度が上がらなくなったりすることがある。リン化合物の量はリン元素の重量割合として 5 ~ 150 p p m がより好ましく、10 ~ 100 p p m が更に好ましい。

添加するリン化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェ

ート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、リン酸、亜リン酸等が挙げられ、特に、トリメチルホスファイトが好ましい。

#### 【0028】

本発明に用いるPTT組成物は、平均粒径 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の酸化チタンを組成物重量に対して $0.01 \sim 3 \text{wt}\%$ 含有し、且つ酸化チタン粒子が集まった凝集体であってその最長部長さが $5 \mu\text{m}$ を越える凝集体が $25 \text{個}/\text{mg}$ 組成物（この単位は、 $1 \text{mg}$ のPTT組成物中に含まれる凝集体の数を示す。）以下であることが好ましい。このような組成物とすることにより、紡糸時や後加工時の毛羽や糸切れを抑制することが容易となる。このような組成物を得るためには、一度溶剤に酸化チタンを加えて攪拌した後、遠心分離機、フィルター等を用いて酸化チタンの凝集体を取り除いた酸化チタン分散溶液を、重合の任意の段階で反応物に添加し、重縮合反応を完結させて得ることが好ましい。

#### 【0029】

##### （2）PTT組成物の製造方法

本発明のPTT組成物を、工業的に製造する好ましい方法としては原料の違いにより大きく分けて、テレフタル酸の低級アルコールジエステルとTMGとをエステル交換反応させ、PTTの中間体であるビス（3-ヒドロキシプロピレンテレフタレート）（以下「BHPT」と略す。）を得た後、該BHPTを重縮合反応させてPTT組成物を製造する方法（以下「エステル交換法」と略す）と、テレフタル酸とTMGとをエステル化反応させ、BHPTを得た後、第一の方法と同様に、該BHPTを重縮合反応させてPTT組成物を製造する方法（以下「直接エステル化法」と略す）がある。また、製造方式の違いにより大きく分けて、原料等を反応装置に全て投入し、これら同時に反応させてPTT組成物を得るバッチ重合法（回分法とも呼ぶ）と、原料を反応装置に連続して投入し、連続してPTT組成物を得る連続重合法がある。

いずれの方法においてもBHPTを重縮合させる工程は基本的に同じであるが、本発明のPTT組成物を得るためには、このBHPTを重縮合させる方法が重

要である。ここでBHPTとは、未反応のテレフタル酸、テレフタル酸の低級アルコールエステル、TMG及びPTTオリゴマーが含まれていてもよいが、全反応物の70wt%以上がBHPTであることが好ましい。

#### 【0030】

以下、PTT組成物の製造方法について詳述する。

本発明に用いるTMGは水やメタノール以外の不純物が1wt%以下であることが好ましい。なかでもカルボニル基含有化合物がカルボニル基の重量として1000ppm以下とすることが好ましい。カルボニル基含有化合物がカルボニル基の重量として1000ppmを越えて存在すると反応時間が長くなったり、本発明の目的とする重合度まで上がらなくなったり、得られる組成物が着色したりしやすい。水以外の不純物は0.5wt%以下がより好ましく、0.3wt%以下が更に好ましい。また、カルボニル基含有化合物はカルボニル基の重量として500ppm以下がより好ましく、300ppm以下が更に好ましい。

#### 【0031】

重縮合反応に用いるBHPTは以下に述べる方法により得ることができる。

まず、エステル交換法にてBHPTを得る方法について述べる。エステル交換法ではテレフタル酸ジメチルをエステル交換触媒の存在下150～240℃の温度でエステル交換させてBHPTを得ることができる。

テレフタル酸の低級アルコールジエステルとTMGの仕込み時のモル比は1：1.3～1：4が好ましく、1：1.5～1：2.5がより好ましい。1：1.3よりもTMGが少なければ、反応時間が著しく長くなったり、場合によっては重縮合反応時に固有粘度が0.8dl/gまで上がらなくなってしまう。また、1：4よりもTMGの量が多くなると、組成物中のBPE量が2wt%を越えやすくなってしまう。

#### 【0032】

エステル交換法ではエステル交換触媒は必ず用いる必要があり、好ましい例としては、例えば、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等が挙げられ、なかでもチタンテトラブトキシドが続いて行う重縮合反応触媒として



も働くので好ましい。エステル交換触媒量はテレフタル酸ジエステルに対して 0.02~1 wt % が好ましく、0.05~0.5 wt % がより好ましく、0.08~0.2 wt % が更に好ましい。

#### 【0033】

次に、直接エステル化法にて BHP T を得る方法について述べる。直接エステル化法ではテレフタル酸と TMG を 150~240℃ の温度でエステル化反応させて BHP T を得ることができる。

テレフタル酸と TMG の仕込み時のモル比は 1 : 1.05~1 : 3 が好ましく、1 : 1.1~1 : 2 がより好ましい。1 : 1.05 より TMG が少なくなると反応時間が著しく長くなってしまったり、着色したり、場合によっては重縮合反応時に固有粘度が 0.8 dl / g まで上がらなくなってしまう。また、1 : 3 よりも TMG の量が多くなると、組成物中の BPE 量が 2 wt % を越えやすくなってしまう。

#### 【0034】

直接エステル化法ではテレフタル酸から遊離するプロトンが触媒として働くためにエステル化触媒は必ずしも必要ないが、反応速度を高めるためにはエステル化触媒を用いることが好ましい。好ましい例としては、例えば、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド等が挙げられる。添加量は用いるテレフタル酸に対して 0.02~1 wt % が好ましく、0.05~0.5 wt % がより好ましく、0.08~0.2 wt % が更に好ましい。

#### 【0035】

エステル化反応を円滑に進めるためには反応の開始段階で BHP T を 5~80 wt % 添加して反応させることも好ましい。バッチ法では BHP T と原料であるテレフタル酸、TMG を同時に仕込み反応を開始させることができる。連続重合法では直接エステル化反応を行う反応槽に一定量のテレフタル酸と TMG の混合物を投入しつつ、一定量の反応生成物 (BHP T) を払い出すことで反応を行うことができる。

上記した方法で得られた BHP T は続いて重縮合される。

P T Tは熱分解しやすいため、一般的に用いられているP E TやP B Tと同様に重縮合しても重合度を高くするのは困難である。本発明の目的とする高い重合度、優れた色調、且つ、熱分解しにくいP T T組成物を得るためには、重縮合反応速度を高めること、重縮合時の熱分解を抑制することが重要である。

## 【0036】

重縮合反応では、重縮合触媒を用いて、B H P Tを減圧下あるいは不活性気体雰囲気下にて所定温度で反応させ、副生するTMGを除去しながら重合度を高めて行く。しかしながら、重合度が高くなり溶融粘度が高くなると副生するTMGを効率的に除去することが困難となり重縮合反応速度は遅くなる。このため重縮合反応速度を高めるには、重縮合反応物の固有粘度が0.5 dl/g以上では下記式を満足させながら重縮合反応することで、反応物の表面積を大きくして副生するTMGを効率的に除去させることが望ましい。

$$S/V \geq 0.07$$

S : 重縮合反応物の総表面積 (cm<sup>2</sup>)

V : 重縮合反応物の質量 (g)

ここで、Sは重縮合反応物が気相（減圧状態であってもよい）に接する全表面積を示す。Sの測定方法としては、例えば重合機内部にカメラを挿入して撮影してから求めることができる。

## 【0037】

一方、Vは投入した原料より理論的に得られるポリマーの質量を用いた。ここで反応させる重縮合反応物はかなり重合度が上がっているため、ほぼ理論ポリマーの質量と等しい。

S/Vは重縮合反応物の単位重量当たりの表面積を示し、重縮合中の反応物の表面更新の程度を表すものである。S/Vが大きくなることは表面更新が活発に行われることを意味し、副生成物であるTMGの除去が促進されて、熱分解の影響を受ける程度が少なく、重合度を短時間に高めることができる。

## 【0038】

S/Vが0.07未満では、TMGを効率的に除去させることが困難となり、本発明の目的とする高重合度のP T T組成物を得ることが困難となる。S/Vは

大きければ大きいほど良いが、反応装置の大きさより考えると100以下であることが好ましい。S/Vは0.1以上が好ましく、0.15以上が更に好ましい。また、反応させる重縮合反応物の表面は、絶えず更新されることが好ましい。固有粘度が0.5 dl/g未満と小さい状態では溶融粘度が低いために表面積を大きくしなくてもTMGの除去効率はかなり高くなるが、より好ましくは固有粘度が0.3 dl/g以上の時、表面積を上記したように大きくしながら反応させることが好ましい。

## 【0039】

このような表面積とする反応装置は、断面積が大きく浅い縦型攪拌反応装置、回転する掻き上げ翼を備えた縦型攪拌反応装置、1軸又は2軸の掻き上げ攪拌翼を有した横型攪拌反応装置、棚段を有する自然流下式の薄膜重合機、傾斜した平面を自然流下する薄膜重合機等が上げられる。このうち、表面更新速度や容積効率等より、回転する掻き上げ翼を備えた縦型攪拌反応装置、1軸又は2軸の掻き上げ攪拌翼を有した横型攪拌反応装置が最も好ましい。

## 【0040】

一方、熱分解を抑制するためには、固有粘度が0.5 dl/g以上となった時の重縮合反応物温度を250～275℃とすることが好ましい。250℃未満では反応速度が遅く、重合時間が長くなってしまふ。一方、275℃を越えると熱分解が激しくなり、本発明の目的である固有粘度、アリル基濃度を有したPTT組成物を得ることが困難となる。温度は255～270℃がより好ましく、260～265℃が更に好ましい。また、固有粘度が0.2 dl/gまでは、TMG除去の程度に応じて温度は変化するが、おおよそ240℃以下とすることが好ましい。

反応物は反応装置により加熱して上記の温度とするが、反応物と接触している反応装置が部分的にでも290℃を越えないようにすることが好ましく、280℃を越えないようにすることが更に好ましい。また、反応物の温度が均一になるように攪拌することが好ましい。

熱分解を抑制するためには、反応物を上記温度とするとともに、前記したリン系の熱安定剤を用いることも好ましい。

## 【0041】

BHPTを重縮合反応させるためには重縮合触媒を用いる必要がある。重縮合触媒の好ましい例としては、例えば、チタントトラプトキシドやチタントトラプロボキシドに代表されるチタンアルコキサイド、二酸化チタン等が挙げられる。反応速度が速く、アリル基濃度を下げ、色調を良好にできる点でチタントトラプトキシドが特に好ましい。重縮合触媒量は、好ましくは得られる組成物重量に対して0.03~1wt%となるように添加することが好ましい。BHPTを得る過程で重縮合触媒としても作用する化合物を用いた場合は、該化合物の量を含めて0.03~1wt%となるようにすれば良い。

## 【0042】

重縮合反応装置は、バッチ重合法ではBHPTの重縮合を開始するときから最終PTT組成物を得るまで同一の装置を用いることができるが、もちろん2つ以上の反応槽に分けても良い。一方、連続重合法では反応を効率的に進めるために2つ以上、できれば3つ以上の反応槽に分け、温度、減圧度等を変えることが好ましい。2つ以上に分けた最初の反応槽は反応物の成分や温度が均一になるように混合できる縦型攪拌反応装置を用いることが好ましい。2つ以上に分けた最終反応槽では固有粘度が0.5dl/g以上の時、反応物の表面積を上記したように大きくしながら反応できることが必要である。

## 【0043】

重縮合反応は、減圧下あるいは不活性気体雰囲気下で行うことができるが、減圧とする場合はバッチ重合法では最終的に2torr以下とすることが好ましく1torr以下とすることが更に好ましい。また、連続重合法の場合は各反応槽毎にBHPTやオリゴマーの昇華状態により適宜調節する必要があるが、最終反応槽は10torr以下とすることが好ましく、5torr以下とすることが更に好ましく、2torr以下とすることが特に好ましい。不活性気体雰囲気下で行う場合は、副生するTMGが効率的に除去できるように不活性気体を随時十分置換させることが重要である。

PTTの重縮合反応では、最初は時間とともに重合度が上がっていくが、ある程度時間が経過すると重合度が上がらなくなり、更に反応を進めると重合度が低

下してしまう。この時アリル基濃度は時間とともに増加していく。本発明においてはアリル基濃度が本発明の範囲を越えないうちに重合を停止させることが必要である。

#### 【0044】

重縮合したPTT組成物は、通常、チップ（ペレットとも呼ぶ）状に成形して、結晶化、乾燥の工程を経た後、紡糸に用いる。チップは溶融PTT組成物をストランド状あるいはシート状に押し出して、急冷して完全に冷却固化させた後、カットしてチップとすることができる。場合によってはカット後予備結晶化を行うこともある。チップは一粒当たりの平均重量が1～1000mg／個であることがチップの輸送、乾燥、紡糸時の取り扱い性が良好となったり、乾燥速度が早くなったりするので好ましい。より好ましくは5～200mg／個であり、更に好ましくは10～100mg／個である。チップの形状は球形、直方体、円筒、円錐のいずれでも良いが、取扱性を考えた際は最長部の長さが15mm以下とすることが好ましく、10mm以下とすることがより好ましい。

#### 【0045】

PTT組成物は紡糸に用いる際、水分率が500ppm以下とすることが好ましい。このような水分率とすることで加水分解により重合度が低下しにくく、優れた物性の繊維を安定して製造することが容易となる。水分率が500ppmを越えると溶融紡糸する際に重合度が大きく低下してしまい、強度の低い繊維しか得られなくなったり、紡糸時に糸切れや毛羽が多発しやすくなる。水分率は200ppm以下がより好ましく、100ppm以下が更に好ましい。PTT組成物の乾燥は、乾燥気体中あるいは真空中にて110～180℃で行うことが好ましい。この温度範囲とすることで乾燥時のPTT組成物同士の熱融着を抑えることが容易となる。150℃以上の場合は窒素等の不活性ガス雰囲気にて行うことが好ましい。乾燥時間は用いる組成物の水分率や大きさによっても異なるが、通常60分～10時間が好ましい。

#### 【0046】

##### 【発明の実施の形態】

以下、実施例などをもって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例な

どに何ら限定されるものではない。

なお、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した。

### (1) 固有粘度 $[\eta]$

固有粘度  $[\eta]$  は、オストワルド粘度計を用い、35℃、o-クロロフェノール中での比粘度  $\eta_{sp}$  と濃度  $C$  (g/100ミリリットル) の比  $\eta_{sp}/C$  を濃度ゼロに外挿し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

### 【0047】

### (2) アリル基濃度

核磁気共鳴スペクトル法により下記条件にて測定し、5 ppm付近に観測されるアリル基由来の  $^1\text{H}$  と 8.2 ppm付近に観測される芳香環由来の  $^1\text{H}$  の比較により求めた。

装置	: FT-NMR DPX-400 (Bruker社製)
観測核	: $^1\text{H}$
観測周波数	: 400 MHz
化学シフト基準	: テトラメチルシランを0 ppmとした
積算回数	: 256回
待ち時間	: 3秒
溶媒	: 重水素化トリフルオロ酢酸
試料濃度	: 5 wt %
測定温度	: 室温

### 【0048】

### (3) 環状二量体量

ヘキサイソプロパノール5ミリリットルとクロロホルム5ミリリットルの混合液にPTT組成物0.3gを加え室温で溶解した。完全に溶解した後、クロロホルム5ミリリットルを加え、更に約80ミリリットルのアセトニトリルを加えた。この時、不溶物が析出するが、これをろ別し、そのろ液を全て300ミリリットルのフラスコに移してアセトニトリルを追加し、総量200ミリリットルの透

明な溶液を得た。

この溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて分析し、環状二量体量を測定した。カラムは、 $\mu$ Bondas phere 15 $\mu$  C-18-100A 3.9 $\times$ 190mm (ウォーターズ社製を用い、移動相としては、水/アセトニトリル (容量比30/70) を用い、検出には紫外線242nmの波長を用いた。温度は45℃、流量は1.5ミリリットル/分であった。

【0049】

(4) 色調 (L値、b\*値)

スガ試験機 (株) 製のカラーコンピューターを用いて測定した。

(5) ビス (3-ヒドロキシプロピル) エーテル量

PTT組成物2gを2Nの水酸化カリウムのメタノール溶液25ミリリットルに加え、還流下、4時間かけて加溶媒分解し、このメタノール溶液を用いてガスクロマトグラフィーにより定量した。カラムは、DURABOND DB-WAX 0.25mm $\times$ 30m (0.25 $\mu$ m) を用いてヘリウム100ミリリットル/分流しながら、150~230℃まで20℃/分の昇温速度で測定した。検出器は水素炎イオン化型検出器を用いた。

【0050】

(6) 水分率

水分気化装置ADP-351 (京都電子工業株式会社製) とカールフィッシャー水分計MKC-210 (京都電子工業株式会社製) を用いてカールフィッシャー法にてPTT組成物中の水分率を求めた。水分気化装置での加熱温度は150℃とした。

(7) TMG中のカルボニル化合物

TMG中のカルボニル化合物は、ASTM-E411-92に準拠して2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを用いる方法にて測定を行った。

【0051】

(8) 重合度低下率、紡糸性

加速評価方法として、下記の条件で紡糸を行い重合度低下率、紡糸性の評価を行った。

押出温度 : 265℃  
 紡口 : 直径0.35mmφ、長さ0.7mmの孔36個が一重配列したもの  
 吐出量 : 23g/min  
 巻き取り速度 : 4000m/min  
 粘度低下率 : 得られた繊維を洗浄した後固有粘度を測定し、下記式より求めた

$$\text{粘度低下率 (\%)} = (\text{繊維の固有粘度}) / (\text{PTT組成物の固有粘度}) \times 100$$

紡糸性 : 紡糸中の糸切れ、毛羽の発生頻度により評価、毛羽の発生数は光学式の毛羽センサーを用いて評価した。

【0052】

【実施例1】

パドル状の攪拌翼を有した縦型攪拌反応装置にテレフタル酸ジメチル（以下「DMT」と略す）650g、カルボニル基含有化合物をカルボニル基の重量として100ppm含むTMG560g、酢酸カルシウムと酢酸コバルト四水和塩とを9:1の重量比で混合した混合物をDMTに対して0.1wt%（以下「0.1wt%/DMT」のように表記する）を仕込み、常圧下、ヒーター温度240℃の加熱下、3時間のエステル交換反応を行いBHPTを得た。

【0053】

次に得られたBHPTにチタンテトラブトキシド0.1wt%/DMT、次いでトリメチルフォスフェートを得られるPTT組成物に対するリン元素の重量割合として100ppm（以下「100ppm/組成物」のように表記する）を添加し、エステル交換反応と同じ反応装置を用いて、265℃にて減圧下で重縮合反応を行いPTT組成物を得た。減圧度は時間とともに下げていき、固有粘度が0.2dl/gに達した時点以降は0.8torr以下とした。固有粘度が0.5dl/gに達した時の反応物のS/Vは0.25cm<sup>2</sup>/gであり、反応を終了させるまでこの値以下になることはなかった。なお、重合反応中の反応物の固有粘度はあらかじめ別の実験で求めた固有粘度と攪拌トルクの関係を用いて推定



した。

得られた P T T 組成物の物性を第一表に示す。固有粘度は  $0.98 \text{ dl/g}$  と高く、アリル基濃度、環状二量体量、色調ともに本発明の範囲内であった。

#### 【0054】

##### 【実施例 2】

図 1 に示した装置を用いて重合を行った。まず、螺旋状攪拌翼を有した縦型攪拌反応装置にテレフタル酸ジメチル  $25000 \text{ g}$ 、実施例 1 と同様の TMG  $21500 \text{ g}$ 、酢酸カルシウムと酢酸コバルト四水和塩とを  $9:1$  の重量比で混合した混合物を  $0.01 \text{ wt \%}$  / DMT を仕込み、常圧下、ヒーター温度  $240^\circ\text{C}$  の加熱下、4 時間のエステル交換反応を行い B H P T を得た。

#### 【0055】

次に得られた B H P T にチタンテトラブトキシド  $0.1 \text{ wt \%}$  / DMT、次いでトリメチルフォスフェート  $100 \text{ ppm}$  / 組成物を添加し、掻き上げ翼を有した縦型攪拌反応装置を用いて、 $260^\circ\text{C}$  にて減圧下で重縮合反応を行い P T T 組成物を得た。減圧度は時間とともに下げていき、固有粘度が  $0.2 \text{ dl/g}$  に達した時点以降は、 $0.5 \text{ torr}$  以下に維持した。固有粘度が  $0.5 \text{ dl/g}$  に達した時の反応物の  $S/V$  は  $0.7 \text{ cm}^2/\text{g}$  であり、反応を終了させるまでこの値以下になることはなかった。

#### 【0056】

得られた P T T 組成物の物性を第一表に示す。固有粘度は  $0.95 \text{ dl/g}$  と高く、アリル基濃度、環状二量体量、色調ともに本発明の範囲内の優れた P T T 組成物であった。

得られた P T T 組成物を、重合装置よりストランド状に押出して冷水中で冷却固化した後に切断して、平均  $25 \text{ mg}$  / 個の大きさのチップを得た。該チップを  $140^\circ\text{C}$  にて空気中で 4 時間乾燥した後、紡糸テストを行った。紡糸テストに用いたチップの水分率は  $80 \text{ ppm}$  であった。紡糸テストで糸切れ、毛羽の発生はほとんど見られず、また、第一表に示したように得られた繊維の固有粘度低下も小さく、紡糸性に優れた P T T 組成物であった。

#### 【0057】

## 【実施例 3、4】

第一表に示した条件以外は実施例 2 と同様にして重合を行い P T T 組成物を得た。得られた P T T 組成物の物性を第一表に示す。

いずれの場合も固有粘度、アリル基濃度、環状二量体量、色調ともに本発明の範囲内の優れた P T T 組成物であった。

得られた P T T 組成物を、実施例 2 と同様にしてチップ化、乾燥した後、紡糸テストを行った。いずれの場合も紡糸テストで糸切れ、毛羽の発生はほとんど見られず、また、第一表に示したように得られた繊維の固有粘度低下も小さく、紡糸性に優れた P T T 組成物であった。

## 【0058】

## 【比較例 1、2】

第一表に示した条件以外は実施例 2 と同様にして重合を行い P T T 組成物を得た。得られた P T T 組成物の物性を第一表に示す。

比較例 1 では重縮合温度が高すぎたために固有粘度が  $0.8 \text{ dl/g}$  に達する前に重合度が低下し始めた。最も重合度が高い時の組成物を取り出したところ、第一表に示したようにアリル基濃度が高く、着色したものだった。

比較例 2 ではパドル状の攪拌翼を有する重縮合反応装置を用いたため、固有粘度が  $0.5 \text{ dl/g}$  に達した時の反応物の  $S/V$  は  $0.05 \text{ cm}^2/\text{g}$  と低く、固有粘度が  $0.8 \text{ dl/g}$  に達する前に重合度が低下し始めた。最も重合度が高い時の組成物を取り出したところ、第一表に示したようにアリル基濃度が高く、着色したものであった。

## 【0059】

## 【比較例 3】

カルボニル基含有化合物がカルボニル基の重量として  $3000 \text{ ppm}$  含まれる TMG を用いた以外は実施例 2 と同様にして重合を行った。固有粘度が  $0.8 \text{ dl/g}$  に達する前に重合度が低下し始めた。最も重合度が高い時の組成物を取り出したところ、第一表に示したようにアリル基濃度が高く、着色したものであった。

## 【0060】

## 【比較例 4】

比較例 2 で得た P T T 組成物を実施例 2 と同様にしてチップ化した後、タンブラー式の固相重合機を用いて窒素雰囲気下 2 1 0 °C にて 1 2 時間固相重合を行った。得られた P T T 組成物の物性を第一表に示す。得られた P T T 組成物は固有粘度が 0 . 9 5 d l / g と高くできたが、アリル基濃度は本発明の範囲より高く、着色したものであるとともに、環状二量体量も本発明の範囲より多かった。

得られた P T T 組成物を用いて紡糸テストを行ったが、第一表に示したように糸切れ、毛羽が多発し、また、得られた繊維の固有粘度が大きく低下する紡糸性に劣った P T T 組成物であった。

## 【0 0 6 1】

## 【比較例 5】

比較例 2 と同様にして重合を行い、固有粘度が 0 . 5 5 d l / g に達した時点で重合を停止し、P T T 組成物を得た。得られた P T T 組成物は固有粘度が低く、実施例 2 と同様にしてチップ化、乾燥した後、紡糸テストを行ったところ、毛羽、糸切れが発生し、また、満足できる強度の繊維は得られなかった。

## 【0 0 6 2】

## 【比較例 6】

比較例 5 で得たチップを比較例 4 と同様にして 1 5 時間固相重合を行った。得られた P T T 組成物は第一表に示すように固有粘度が 0 . 9 5 d l / g と高くでき、アリル基濃度、色相も本発明の範囲内であったが、環状二量体量は本発明の範囲より多かった。

得られた P T T 組成物を用いて紡糸テストを行ったが、第一表に示したように糸切れ、毛羽が発生した。

## 【0 0 6 3】

## 【実施例 5】

図 2 の装置を用いて、原料としてテレフタル酸と実施例 1 と同様の T M G を用いて、連続重合法により 1 日に 1 0 0 0 k g の P T T 組成物を重合した。エステル化反応槽及び第一、第二重縮合反応槽には螺旋状攪拌翼を有した縦型攪拌反応装置を用い、第三重縮合反応装置には 2 軸のディスク状攪拌翼を有した横型攪拌

反応装置を用いた。第三重縮合反応装置での $S/V$ は $1.5 \text{ cm}^2 / \text{g}$ であった。

重合は、 $1 : 1.5$ のモル比のテレフタル酸とTMGのスラリーに、テレフタル酸に対して $0.1 \text{ wt} \%$ のチタンテトラブトキシドを添加した混合物（スラリー状）をエステル化反応槽に連続投入し、第二表の条件にて行いPTT組成物を得た。この際、第一重縮合反応槽に艶消し剤として得られるPTT組成物に対して $0.5 \text{ wt} \%$ の二酸化チタンと $20 \text{ ppm}$ /組成物のトリメチルフォスフェートを連続添加した。

#### 【0064】

得られたPTT組成物の物性を第一表に示す。固有粘度は $0.95 \text{ dl/g}$ と高く、アリル基濃度、環状二量体量、色調ともに本発明の範囲内の優れたPTT組成物であった。

得られたPTT組成物を、実施例2と同様にしてチップ化、乾燥した後、紡糸テストを行ったところ、糸切れ、毛羽の発生はほとんど見られず、また、第一表に示したように得られた繊維の固有粘度低下も小さく、紡糸性に優れた組成物であった。

#### 【0065】

【表1】

第一表

	エステル交換反応			重合反応					固有 粘度	アシル基濃度			BPE量		色調		融点 ℃	粘系性	粘度 低下率 %
	触媒 種類	触媒量 重量%	攪拌翼 種類	触媒 種類	触媒量 重量%	安定剤 ppm	温度 ℃	S/V cm <sup>2</sup> /g		濃度 meq/kg	体積 重量%	重量%	L値	b*値					
実施例1	Ca/Co	0.1	パドル状	Ti	0.1	100	265	0.25	19	1.9	0.19	87	-3	229	-	-			
実施例2	Ca/Co	0.1	撪き上げ	Ti	0.1	100	260	0.45	22	1.8	0.19	85	-2	228	○	96			
実施例3	Ti	0.1	撪き上げ	-	-	20	260	0.45	12	1.7	0.18	90	3	229	○	92			
実施例4	Ti	0.1	撪き上げ	-	-	50	250	0.45	16	1.9	0.17	90	2	229	○	94			
実施例5	連続重合																		
比較例1	Ca/Co	0.1	撪き上げ	Ti	0.1	100	295	0.45	20	1.8	0.75	88	2	227	○	94			
比較例2	Ca/Co	0.1	パドル状	Ti	0.1	100	260	0.05	43	1.8	0.17	79	13	228	-	-			
比較例3	Ca/Co	0.1	撪き上げ	Ti	0.1	100	260	0.45	45	1.8	0.28	77	15	228	-	-			
比較例4	Ca/Co	0.1	撪き上げ	Ti	0.1	100	260	0.45	39	1.8	0.20	83	14	228	-	-			
比較例4	比較例2を固相重合																		
比較例5	Ca/Co	0.1	パドル状	Ti	0.1	100	260	0.45	44	0.7	0.28	75	18	232	×	81			
比較例6	Ca/Co	0.1	撪き上げ	Ti	0.1	100	260	0.45	26	1.9	0.24	83	7	228	×	95			
比較例6	比較例5を固相重合																		
比較例6	Ca/Co	0.1	撪き上げ	Ti	0.1	100	260	0.45	28	0.8	0.28	80	8	232	×	90			

Ca/Co : 酢酸カルシウムと酢酸コバルト四水和物の重量比9:1混合物

Ti : チタンテトラブトキシド

触媒量 : DMT重量に対する割合(重量%)

安定剤量 : 得られるPTT組成物に対するリン元素の重量割合

アシル基濃度 : PTT組成物1kgあたりのアシル基当量(meq/kg)

乾燥状態、BPE : 得られるPTT組成物に対する割合(重量%)

粘系性 : 毛羽の発生が見られなかった : ○、毛羽の発生が見られた : ×

粘度低下率(%) : (繊維の固有粘度)/(ポリマーの固有粘度)×100

【 0 0 6 6 】

【表 2】

第二表

	温度	滞留時間	真空度	固有粘度
	℃	分	Torr	
エステル化反応槽	230	200	常圧	0.10
第一重縮合反応槽	250	60	300	0.15
第二重縮合反応槽	255	60	20	0.30
第三重縮合反応槽	260	60	1.5	0.95

固有粘度：各反応槽より排出される反応物の固有粘度

【 0 0 6 7 】

## 【発明の効果】

本発明の P T T 組成物は、固相重合せずに工業的に安定して製造でき、且つ、適切な範囲の固有粘度を持ち、低いアリル基濃度、特定範囲の環状二量体、優れた色調を有するので、紡糸の際に重合度低下や着色、糸切れや毛羽の発生が抑制でき、優れた強度、白度の繊維を工業的に安定して製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明をバッチ重合法にて実施する重合機の概略を示す模式図である。

## 【図 2】

本発明を連続重合法にて実施する重合機の概略を示す模式図である。

## 【符号の説明】

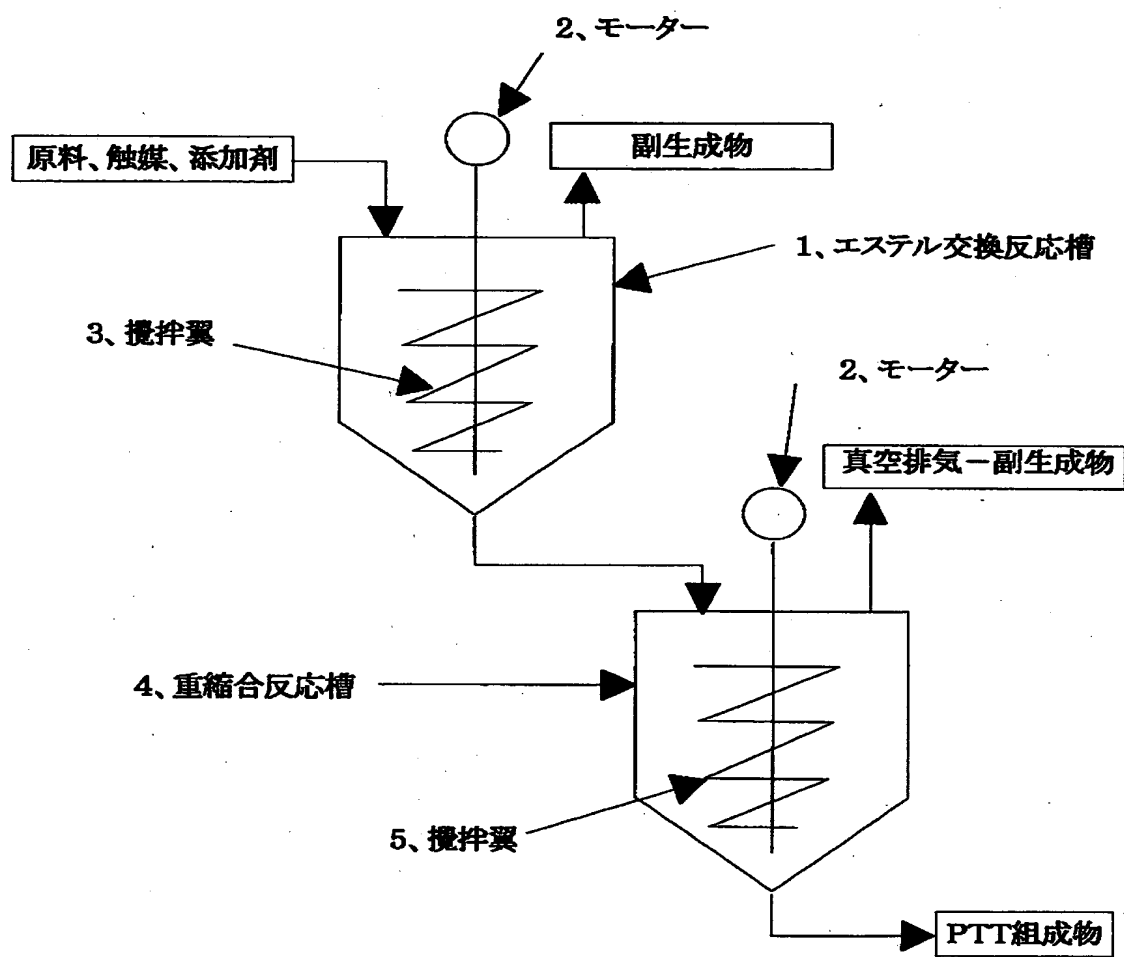
- 1 エステル交換反応槽
- 2 モーター
- 3 攪拌翼（螺旋状）
- 4 重縮合反応槽
- 5 攪拌翼（掻き上げ翼）
- 6 エステル化反応槽
- 7 攪拌翼（螺旋状）

- 8 第一重縮合反応槽
- 9 攪拌翼（螺旋状）
- 1 0 第二重縮合反応槽
- 1 1 攪拌翼（螺旋状）
- 1 2 第三重縮合反応槽
- 1 3 攪拌翼（ディスク状）

【書類名】 図面

【図1】

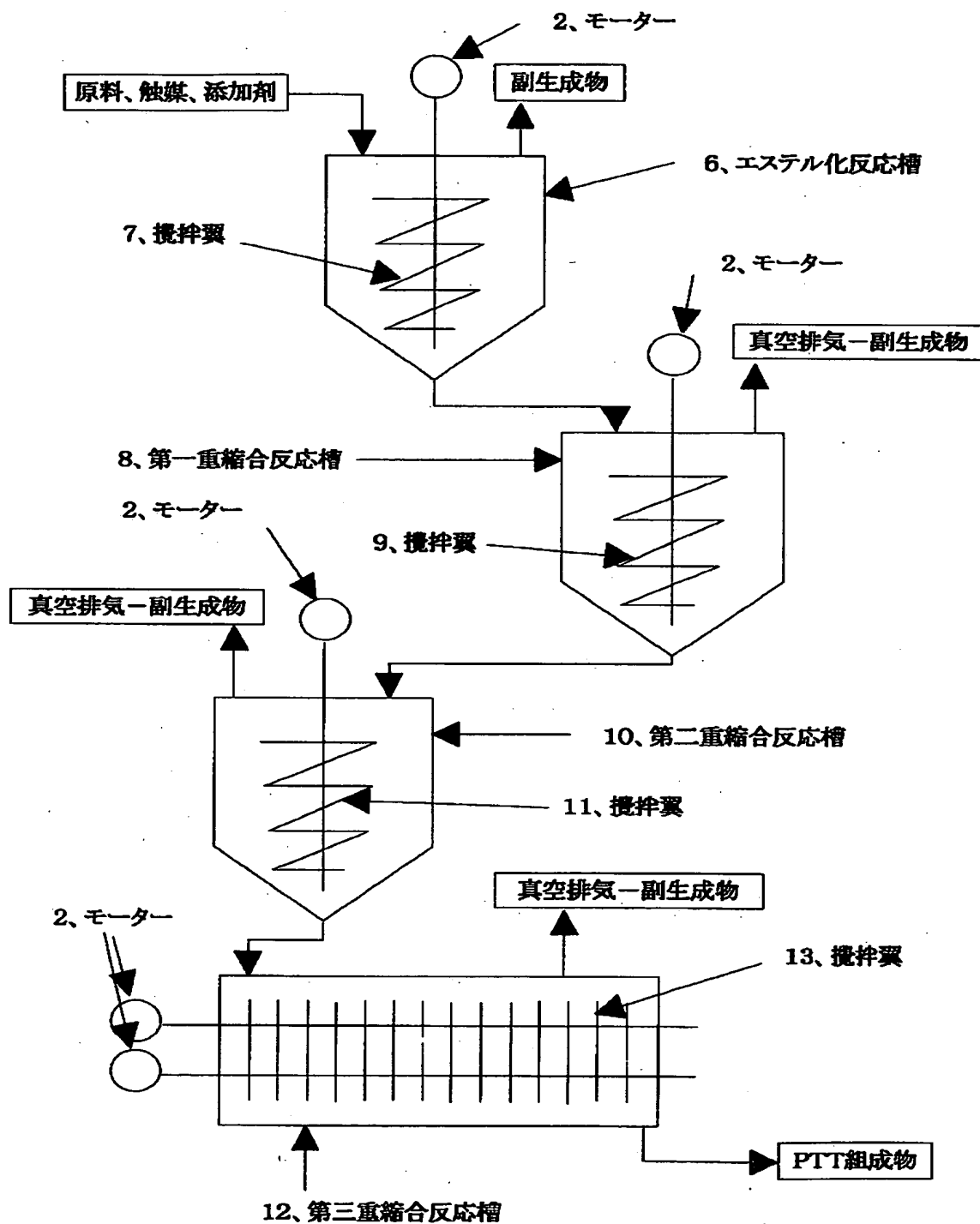
図1





【図2】

図2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固相重合せずに工業的に安定して製造でき、且つ、優れた強度、色調の繊維を工業的に安定して製造することのできるポリトリメチレンテレフタレート組成物を提供する。

【解決手段】 用いるトリメチレングリコールの不純物量、重縮合反応温度を適切な範囲とし、固有粘度が $0.5\text{ dl/g}$ 以上の時の重縮合反応物表面積を大きくすることにより製造して、高い固有粘度、低いアリル基濃度、特定範囲の環状二量体、優れた色調を有するポリトリメチレンテレフタレート組成物とする。

【効果】 固相重合せずに工業的に安定して製造でき、且つ、紡糸の際に重合度低下や着色、糸切れや毛羽の発生が抑制でき、優れた強度、白度の繊維を工業的に安定して製造できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-077474
受付番号	50100386473
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 4月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月19日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成株式会社